

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-011898

(43) Date of publication of application: 21.01.1994

(51)Int.CI.

G03G 9/09

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number: 04-191288

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

26.06.1992

(72)Inventor: KASUYA TAKASHIGE

**NAKAMURA TATSUYA** CHIBA TATSUHIKO

KANBAYASHI MAKOTO

**INABA KOJI** 

## (54) FULL COLOR TONER KIT AND ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING **COLOR TONER**

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a full color toner kit capable of providing a full color image excellent in color reproducibility even in any environment and to provide an electrostatic charge image developing color toner capable of fixing at a low temp., excellent in releasing property and exhibiting stable and high developing property.

CONSTITUTION: The full color toner kit is ≤0.5eV in the difference of work function of each of at least Magenta toner, cyan toner, yellow toner and black toner. The activation energy ( $\Delta E$ ) of fluidity of a binder resin component is 30-45kcal/mol, a low m.p. wax having 50-110° C melting point (m.p.) and 40-60cal/g heat of melting ( $\Delta$ H) is contained by 5-50wt.% as the releasing agent and the content of an organic solvent and/or polymerizable monomer is ≤1000ppm.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

12.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2954786

[Date of registration]

16.07.1999

- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(18)日本国称群庁 (JP)

概(\*) 許公言 羅格 **₹** 

**特開平6-11898** (11)特許出額公開番号

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

技術表示留所 最終項に続く 審査弱求 未請求 請求項の数4(全14頁) 361 365 G03G 9/08 H 厅内数阻部号 安別田中 9/09 9/08 9/087 G 0 3 G (51)htQ.

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ 東京都大田区下九子3丁目30番2号 キヤ 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ 最終買に続く 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 **弁理士 吉田 脚広** キャノン株式会社 ノン株式会社内 ン株式会社内 ノン株式会社内 和谷 貴重 **投票 女** 上 報 阿瑟 (41)出版人 000001007 (72) 発明者 (34)长期人 (72)発明者 (72)発明者 平成4年(1992)6月26日 **特配平4-191288** (21)出版部号 (22)出版日

(54)【発明の名称】 フルカラートナーキット及び静電荷像現像用カラートナー

(高い現像性を示す静電荷像現像用カラートナーを提供 **ルカラー国像を超供し得るフルカラートナーキットを超 共すること、又、低温で定着し、離型性に優れ、安定し** (目的) いかなる観覚においても色再現性に優れたフ 3:5

**点ワックスを6~60wt&合有し、且つ有機溶剤及び/又は** [構成] 粧一の雑明は、少なくとちゃポンタトナー、ツ 「ントナー、イエロートナー及びブラックトナーの各色 るフルカラートナーキットであり、第二の発明は、パイ ノダー抽脂成分の消動の陌柱代エネバギー(AE)が30~4 トナーの仕事関数益が0.5eV以下であることを特徴とす **EXcal/molの信囲できり、且の艦型型とした、駱点(mb)** 160~110℃、張発乾車(VH)が40~60ca1/gイやる信服 町合性単量体合有量が1000ppm以下であることを特徴と する野気荷像現像用カラートナー。

[特許請求の範囲]

ラー画像形成用トナーキットにおいて、駁各色トナーの 「糖水頂1】 少なくともレゼンタトナー、シアントナ 一、イエロートナー及びブラックトナーを有するフルカ 仕事関数差が0.5eV以下であることを特徴とするフ ルカラートナーキット。

【酵水項2】 フルカラートナーが、懸濁重合法によっ て直接得られた実質的球形粒子である静水項1に配載の フルカラートナーキット。 [請求項3] 融点30~110℃の低融点ワックスを 5~50wt%含有し、且つ有機溶剤及び/又は宜合性 単量体含有量が1000ppm以下である請求項1又は 請求項 2に配載のフルカラートナーキット。

量が1000ppm以下であることを特徴とする静電荷 【請求項4】 少なくともパインダー樹脂、着色剤及び 盤型剤を有し、水柱懸濁液中で懸濁風合法により製造さ 樹脂成分の消息の格性化エネルギー (△圧) が30~4 股点 (mp) が50~110℃、配熔製曲 (AH) が4 0~60ca1/gである低融点ワックスを5~50w t %含有し、且つ有機溶剤及び/又は重合性単量体含有 れた静電荷像現像用カラートナーにおいて、パインダー 5 Kcal/Holの穐田なめ、田の橋財営とした、 像現像用カラートナー。

(発明の詳細な説明) 0001

ト、及び静電荷潜像を顕像化する方法に用いられる、特 |産業上の利用分野||本発明は、電子写真法式によるフ に低温定着性に優れた静電荷像現像用カラートナーに関 ルカラー画像形成に用いられるフルカラートナーキッ

[0002]

成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に拡 することなく、極めて微細且の忠実に再現することが求 では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されてお り、ペタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密 トに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子 【従来の技術】電子写真用フルカラートナーは、基本的 にはイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー及 び必要に応じてブラックトナーとを組み合わせたもので あり、稗公昭49-46951号公報、同50-116 5号公報、同53-47176号公報等に記載されてい る。更に近年、電子写真用フルカラー模写機等の画像形 即ち、一般の写真、カタログ或は地図の如き画像の模写 では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とぎれたり められている。また、最近デジタルな画像信号を使用し 度を変えることによって表現されている。ところがドッ 号公報、閏53-47147号公報、閏53-4717 ている電子写真用フルカラー複写機の如き画像形成装置 がり、その画像品質への要求も厳しくなってきている。

ット密度の比に対応するトナー画像の路観性が得られな いという問題がある。更に、画質を向上させる為に、ド 微小なドットから形成される楷像の再現性が更に困難に なり、解像度及び特にハイライト街の階間性の悪いシャ ットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には ープネスさに欠けた画像となる傾向がある。

**特別中6-11898** 

8

とが出来ず、かぶり等を引き起こす。更に、簸集性を低 流動性付与剤を多量に添加することは、蝦塊安定性に悪 ては、凝集したトナーの中にはキャリアと十分接触する ルス力等が大きくなる。このためトナーと現像剤相特体 現像剤粗特体表面を汚染する。このため現像剤粗特体数 面と充分接触できないトナーが、所望の帯電盘を得るこ [0003] これに対し、これまでに画質をよくすると トナーの小粒径化もその一環であり、例えば、特開昭6 2-151051号公報には、体徴平均粒径が1~9μ mのカラートナーを使用することが協衆されている。し かし、トナーの体徴平均粒径を小さくした場合は、トナ 一の騒災性が大きくなる為、従来多く用いられてきたト ナーとキャリアを混合するいわゆる 2 成分現像剤におい 帯電量分布がプロードになり、かぶりや飛散の原因とな る。又、トナーを小粒径化した場合、トナーの比表面符 が増加する後、単位質曲当りの特質曲、ファンデルワー 数両との付着力が強くなり、チャージアップを超こして 下させる為には祇動性付与剤を添加する方法もあるが、 いう目的の為に、いくつかの現像剤が協談されている。 ことが出来ず所望の帯電曲が得られないものがある為、

**作和路によった作品し、上記したと回接にしたシアント 水上記と回様に行って、4色のトナー画像を転写材に転** [0004] 次に、従来より行われているフルカラー画 て均一に枯蝕し、原稿のマゼンダ画像信号にて変闘され たレーザー光により画像魔光を行い、戯光ドラム上に静 転写材に転写する。一方、静電潜像の現像が行われた後 像の転写を行う。更に、イエロー色及びプラック色と順 像を形成する為の一般的な画像形成方法について説明す ると、先ず、感光体ドラムの感光体を一次帯観器によっ ゼンダ現像器により鞍静電潜像の現像を行い、感光ドラ ムに現像されたマゼンタトナー画像を形成した後、瞭マ ゼンタトナー画像を転写帯電器により、搬送されてきた **ーニング年段によってクリーニングされた後、耳び一枚** の感光体ドラムは、除電用帯電器により除電され、クリ ナー画像か乾光体ドラムに形成し、続いて上記のレゼン タトナー画像が悟耳されている悟耳材ヘシアントナー画 フルカラー画像を得る為には、各色トナーの帯電物性に **虹帯像を形成する。 次に、マゼンタトナーを保有するマ 耳する。従って、いかなる環境下においても再現性よく** 影響を与えるため好ましくない。 ಜ

画像を有する転写材は、定着ローラーにより加熱、加圧 あるいは溶剤蒸気等を用いて酸低写材等に定着され、複 [0005] 又、上記の様にして得られた4色のトナー 負うところが大である。

ය

がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のド

容弱したトナー像と接触する 為にトナーが祭ロールに付 は被危権後にと死ロールに参き付いてしまり所留後を付 **したは、年もれる核び巻の応給の強度、積印物のベンド** リングの容易さ、作数の快適性といった点で、黙を利用 した定権方法が主流をなしている。釈定権方法としては **トートチャンベー街の名へ臨対戦や利用した方街もある** 産権する、所服然ローター定権法が、戦効母の働きと商 ツート結婚に使用されるドネクギーは、核母機等の被置 内で占めるところがかなり大きなものであり、又、直接 **耳動が得られる。現在、その際に使用される定権方法と** が、乾つれローケ袄の台彫存やトナー国象に苗つ辿トト 遊対応性と安全性の高さで吸む多くの被倒で採用されて いる。しむしながら、哲母が高いとはいっても骸骸 40用 し、彼の国領か芯を形器メンセット現象や、抽がつく き現象が避け難いという欠点がある。

用することが好ましい。 即ち、かかるシャープメルトト ナーを使用することにより、複写物の色再現範囲を広め いカラートナーは、定権ローラーとの親和性が高く、定 着時に定権ローテーにオフセットし易い傾向にある。特 用されるトナーとしては、これに靴を印加した繋の路殿 ることが出来、原稿像に忠英なカラーコピーを得ること が五米る。 つむつなむのい 色袋なツォーレメグト 前の庵 にカラー画像形成装置における定替装置の場合、転写材 上にマゼンダ、シアン、イエロー及びブラックと複数圏 のトナー層が形成される為、特にオフセットが発生し易 【0006】更に、上記したトナーの画像形成方法に使 **国し容弱粘取の向こツャーレメラト枠の高いトナーや倒** 性及び随色性がよいことが必要であり、軟化点が低く い食色にある。

[0007] そこで結果においては、定益ローターから る。しむしながの、この抜な糖型がや資布した画像形成 オイル等の艦型剤をローラーに適布する現行の定権シス テムにおいては、装置本体の構成が複雑になることはも とを促造するという幣酉がつきまとう。更に、近年の多 **数な複写ニーズに伴い、フィルム状の樹脂等を通紙する** ことが広く行われ始めているが(一般にはオーペーヘッ ドプロジェクター用フィルム、別名トランスペアレンシ **ーフィルムがよく知られている)、かかる庇権方形にお** これなオイク資布によるベタベタ感が避けのれず、毎の **いかした問題に対した、オイル資布を必要としない危格** システムの確立と、それを遊成するための新規トナーの **リーンメイグの哲や権助的を徴布することが行われてい** ちろんのこと、このオイル資布が定替ローラーの恒寿命 のトナーの韓型性を向上させるは、庇格ローシーにシリ **方法においては、以下の核な問題が生じていた。即ち、 たた国像の品質に大きな問題が残されていた。従った、** 開発にかかる期待は大なるものである。

[0010]

න いる (幹公昭36-10231号公報)。この慰酒重合 【0008】上記の映图に対して、ワックス毎の離型剤 を含存させたトナーや、懸濁出合法トナーが協案されて

一方、岩極性の成分は数層部には存在しないという、い 特徴を活用すれば、粉砕法等の他の製造法では使用する 法トナーは、宜合性単量体及び着色剤(更に必要に応じ したものである。即ち、この慇懃重合法では、水という める為、単量体組成物に含まれる成分のうち、極性甚を **むなる媒位カプセル権治をしる。そこた、この賦労上の** ことのできない低融点のワックスをトナー中に含有させ て、風台開始剤、柴橋剤、荷曳制御剤及びその他の添加 剤)を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とし た後、この単盘体組成物を分散安定剤を含有する連続相 (例えば水相) 中に適当な撹拌機を用いて分散し、同時 に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子と 極性の大なる分散棋中で単量体組成物の液滴を生成せし 有する成分は水相との界面である玻層部に存在し易く、 ることが可能となる。

シクスが酷型剤としても働く為、定着ローラーにオイル 容融のワックスを、通常の視練・粉砕によるトナー製造 多量に含有させると、通常の環境下では何ら問題なく良 【0009】懸濁重合法によるトナーは、以上の模な低 独点のワックスの内包化により、耐ブロッキング性と低 中の熱伝導性が向上し、その結果、低温定着が可能と なる。また叉に好ましいことには、定着時に溶融したワ 毎の離型剤を澄布することなく、高温オフセットを訪止 することが可能となる。しかしながち、近年のフルカラ 方法では製造することが不可能なぐらいワックス成分を 質な画像を得ることが出来るが、髙温の蝦塊に放置する と若しく現像性が低下するという現象が発生することを る。即ち、低酸点ワックスがトナー中に内包化されてい ることにより、耐ブロッキング性能を低下させることな く、一方、低温で溶散し得るワックスの存在によりトナ **一板写板の高速化、叉には省エネルギー化に伴い、トナ** 一の更なる低温定着性及び耐オフセット性が要求されて いる。又、本発明者らは、この懸濁重合トナー中に低温 温定着という相反する性能を両立することが可能であ 見出したいる。

ラートナーを提供することにある。即ち、本発明の目的 **ットを提供するものである。又、本発明の目的は、いか** ある。又、本発明の目的は、低温定着性、及び耐オフセ **一キットを提供するものである。更に、本発明の別の目** 的は、低温で定着し、離型性に優れ、安定して高い現像 性を示す静電荷像現像用カラートナーを提供するもので ある。更に本発明の目的は、定替ローラーにオイル登付 は、画像濃度が高く、笛線再現柱、ハイアイト路関柱の 優れたフルカラー画像を提供しうるフルカラートナーキ を提供し得るフルカラートナーキットを提供するもので なる環境においても、色再現性に優れたフルカラー画像 シト性に優れ、且り徴復安に性に優れたレクカシートナ [発明が解決しようとしている戦闘] 従って、本発明の 目的は、上配の如き従来技術の問題点を解決したフルカ

することなしに定着し、離型性にも優れ、高品質のフル カラー画像を入手することが出来る静電荷現像用カラー トナーを協供するものである。

特団平6-11898

3

あることを特徴とする静電荷像現像用カラートナーであ は、少なくともマゼンタトナー、シアントナー、イエロ ートナー及びブラックトナーを有するフルカラー画像形 成用トナーキットにおいて、鮫各色トナーの仕事関数益 がO. 5eV以下であることを特徴とするフルカラート ナーキットであり、本発明の第二の発明は、少なくとも パインダー樹脂、着色剤及び離型剤を有し、水性懸濁液 中で懸濁重合法により製造された静電荷像現像用カラー トナーにおいて、メインダー被脂成分の消費の活在化エ **샞ケポー (△E) が30~45Kcal/molの稿囲** であり、且 0 雛型剤として、 融点 (mp) が50~11 0℃、張燦紫曲 (VH) が40~60ca1/g である 低融点ワックスを5~50wt%含有し、且つ有機溶剤 及び/又は重合性単量体含有量が1000ppm以下で |課題を解決するための手段|| 上記の目的は、下記の本 発明によって遺成される。即ち、本発明の第一の発明

[0012]

を完成した。又、フルカラートナーが懸濁重合法によっ て直接得られた実質的球形粒子であれば、更に、本発明 の目的を選成させるための手段として好ましいことを見 問題点を解決すべく観賞研究の結果、パインダー樹脂成 強布を必要としない、安定して高い現像性を示す静電荷 出した。更に、本発明の目的をより高度に遊成させるた めの手段として、上記の懸濁重合法トナーが融点30~ 110℃の低融点ワックスを5~50wt%含有し、且 **つ有機溶剤及び/又は塩合性単量体含有量を100p** 本発明者らは、上記従来技術の低融点ワックスを多量に 含有させた場合の静電荷像現像用カラートナーの有する (mp) が50~110℃、融解熱量 (AH) が40~ 温で定着し、離型性に優れ定着時に定着器への離型剤の 像現像用カラートナーが得られることを見出して本発明 **ペく鋭意研究の結果、フルカラートナーの仕事閲数に着** 目し、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー ば、いかなる環境においても、色再現性に優れたフルカ ラー画像を提供し得ることを見出し本発明の第一の発明 【作用】本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決す pm以下とすることが有効であることを見出した。又、 及びブラックトナーの各色トナーの仕事関数差が、0. 5eV以下であるフルカラートナーキットを使用すれ al/molの範囲であり、且の離型剤として、軽点 60cal/gである低融点ワックスを使用すれば、 の第二の発明を完成した。 23 [好ましい実施態様] 次に、本発明の第一の発明のフル

になれば、撹拌を停止してもトナー粒子が合体して餅状

こで、本発明者らはフルカラートナーの仕事関数に着目 カラートナーキットについて、好ましい果餡飯様を挙げ は、少なくとも4色(マゼンタ、シアン、イエロー及び プラック)トナーが個々に現像されて得られるものであ 各色毎に帯電の環境安定性が異なる場合、環境差で色再 現性が異なる画像となる可能性が生じることになる。そ し、少なくともマゼンタトナー、ツアントナー、イエロ **ートナー及びブラックトナーの各色トナーの仕事関数**趋 が、0.58V以下であるフルカラートナーキットを使 用すれば、いずれの環境下においても色再現性に優れた **参賀に固有な配子のエネパギー部位かめり、仕事配数値** 画像が得られることを見出した。ここで仕事題数とは、 る。この為、再現性よくフルカラー画像を得る為には、 4色トナーの帯電物性のパランスが餌要となる。即ち、 **て本発明を詳述する。前述した様に、フルカラー画像** の差が接触帯電に密接に関与していると考えられる。

された電子は、空気中の酸素を電離し、イオン化した酸 い1 栗則を採用してプロットすると、図2に示す様にな ンプ光源を用いる。単色化された入射光のエネルギー館 が入射光のコネクギーに孔倒することから、柏陽柏の角 る。そして、図2に示されたAが物質固有の仕事賜数値 田は、3. 4 e Vから6. 2 e Vである。資料から放出 る。ここで、光電子放出された電子の曲子効率のべき聚 一)の測定方法について述べる。測定は、理研予器製A C-1Sで行った。図1にAC-1Sの装置の模式的な 構成図を示す。 UV光源は、1000nWのキセノンラ 禁として低エネルギー電子カウンターにモニターされ [0014] ここで本独明における仕事配数値 (WF とした毎られる。

することにより、本発明の目的が更に好ましく遊成され ることを見出した。これは、トナーが英質的に球形であ 為、環境差の影響が小であること、また流動性に優れ帯 トを緊溜組合法により直接得られる実質的球形トナーと 【0015】 更に本発明者らは、フルカラートナーキッ ることから、その一粒子あたりの数面積が最小に近い 電波度が遠く安定し易いことによると考えられる。

[0016] 本発明者らはこれまでに、水性媒体中での 懸濁重合では、重合が粒子界面から始まり、極性成分は 界面付近に集中し非極性成分は中心部に集まるという性 質を利用して、通常の混練・粉砕に頗るトナー製造方法 では製造不可能なぐらいワックス成分を多量に含有させ る。又、この様な設定条件下で重合転化率が90%以上 た懸濁重合トナーを開発し、低温で定着可能であり、且 0. 5~20 低曲%とし、開始剤の半減増が0. 5~3 **し定着時に定着器への離型剤の塗布を必要としないトナ** カリル系のピニル系重合単量体の場合、重合開始剤量を **一を得ている。懸濁重合法では、例えば、スチレンーア** ナーとして使用可能なトナー組成物を得ることが出来

p p m以下と規制し、更に、フルカラー各色のトナーの 寛安定性を更に改善する為、慰園血合トナーの残存溶媒 成分、特に有機溶剤及び/又は重合性単量体を1000 仕事関数盤を0. 5 e V以下とすることを組み合わせる 中に低位容融のワックスを多量に合有させると、通常の 徴焼下では何ら問題なく良質な画像を得ることが出来る [0017] しかしながの、いの核な影路何台トナー桜 が、高温の環境に放置すると落しく現像性が低下すると いう現象が発生していた。これに対し、本発明者らは猿 ことにより、環境安定性に優れたフルカラートナーキッ トを得たものである。

**也独を記載するが、本発明は何らこれに限定されるもの** 色トナーの仕事関数益が0.5eV以下であるキットを の発明のフルカラートナーキットに使用するトナーの製 【0018】本発明の第一の発明のフルカラートナーキ ットは、トナーとして、ソルカヴートナーを構成する4 用いることを最小限の特徴とする。以下に本発明の第一

を加えることは出来ないは、油体の愁砕符トナーに比べ る性能を両立することが可能となる。一方、慇懃血合法 **系内に来反応の低合性単曲体が残留し易い。通常の粉砕 掛によりトナーを製造する場合には、トナー用パイング** 【0019】前述した様に、慰剤血合法によりトナーを 製造すれば、重合体中の低分子量成分及び無極性成分が トナー粒子中心部に内包化し、類似カプセル構造とする では自合反応が過むにつれて自合性単由体系の粘度が増 数回した自合性半量体を追い出すことが出来るが、直接 トナーを製造する影適量合法トナーの結合には、高い祭 ると多量の低合性単曲体がトナー中に内臓されて残るこ の彼な多虫の気合性半虫体がトナー中に内臓された影適 **低合法によるトナーを水の存在しない状態で高温に放置** ことが出来、耐ブロッキング性と低温定権という相反す 大し、ラジカル種や瓜合性単量体の移動が困難となり、 一種脂の製造時あるいは溶酸症練時にかける態により、 とになり、トナーの現像性が劣化する。即ち、これはこ すると、米反応の国合性単量体が徐々に敷固から御散

し、揮散の際に内包化されている低分子量成分や無極性 成分、つまり低融点ワックスを敷面部に撤送し、敷して ゆくことによって、トナーの現像柱を劣化させるものと **思われる。これに対して、本発明のフルカラートナーキ** ットに使用するトナーにおいては、虹合性単量体以外に も御発性の有機溶媒成分が微量存在する為、これらを合 多量の低階点ワックスを内包化したまま高温下に放 1,000ppm以下になるよう規制することによっ めて全路剤成分の含有量を、懸濁血合トナー製造時に **聞したも光化することのないトナーを待ることが出来** 

があらわれ使用量の増加に伴って性能の向上が見られる - 、造粒の不安定化、 安面への溶出等の弊害が顕著とな りだすので、5~50×t%、 好計しくは10~40× t %とするのが鈕ましい。又、本発明のトナーを製造す 存在させる為には、ワックスの種類としてはなるべく無 【0020】本発明第一の発明のフルカラートナーキッ S K2531)による軟化点が30~110℃、好ま しくは50~100℃を有するものが望ましい。110 **てを超えると、低温定着の目的を適し難くなり、多量に** 使用した協合には造粒が困難となる。又、30℃未満で **はトナー中に保持することが困難になり、トナーのパイ** ンダー被脂あるいは定着ローラーに登布されている権型 刺箏と鹿和し易くなり、粘度も低くなり過ぎて逆に離型 性が低下するので好ましくない。上記の様な低融点ワッ クスの含有量としては、5wt%以上で定着性への効果 る上では、水中に乳化したりせず、且のトナー内部深く トに使用される低配点ワックスとしては、蝦蛄街(〕1 が、50wt%以上ではトナー中の着色剤の分散不均 極性であるがこと餌ましい。

単曲体は単独、または配合して使用し得る。又、上配の n ープチル、メタクリル製インプチル、メタクリル製ー 2ーエチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタク メタクリル酸ジエチルアミノエチル箏のメタクリル酸エ ステル類その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリ ル、アクリルアミド等の単虫体が挙げられる。これらの 【0021】本発明に使用される、重合性単盘体系を構 4、スチレン、0-メチルスチレン、日-メチルスチレ **Hサルスサレン毎のスチワン米単田体、アクリル酸メチ** 小阪-n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 **-2-ゴチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリ 小酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニル梅のアク** リル酸エステル盤、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n ーオクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ー 成する重合性単量体及び着色剤等のトナー特性付与剤と ソ、ローメサガスチワン、ローメトギンスチワン、ロー ル、Tクリル酸エチル、アクリル酸-n -ブチル、アク リル酸インブチル、アクリル酸-n-ブロピル、アクリ エチル、メタクリル製-n-プロピル、メタクリル製-りル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、 で、あるいはほかの単量体と混合して使用するがトナ-母曲谷の中でも、メチァン又はスチァン配導体を単位 しては以下のものが挙げられる。重合性単量体として の現像特性及び耐久性の点から好ましい。

オン酸基、グリシジル基、ニトリル基毎の観水性官能基 [0022] 本発明では、単量体系に樹脂を添加して個 合してもよい。例えば、単曲体では水溶性のため水性懸 ができない、アミノ嶅、カルボン酸基、水酸基、スルフ 名有の単量体成分をトナー中に導入する時には、これら **カスチレンあるいはエチレン等のどニル化合物とのラン 園液中では路解して乳化塩合を起こすため使用すること** 

が好ましい。又、これら極性官能基を含む高分子重合体 中に共存させることは、前述のワックス成分を相分離さ **一の性能を向上させることが出来るので好ましい髄様で** る。5,000以下、特に4,000以下では、極性官 能基を含む高分子重合体が表面付近に集中し易い為、現 像性や耐ブロッキング性等に悪い影響が生じ易くなり好 ましくない。又、単曲体を重合して得られるトナーの分 子曲範囲とは異なる分子曲の宜合体を単量体中に溶解し て重合すれば、分子量分布の広い、より耐オフセット性 ル、ポリアミド毎の<u>粗縮合体、ポリエーアル、ポリイミ</u> ン等の重付加合体の形とすれば、使用することが可能と せ、より内包化が強力となり、本発明の目的とするトナ ある。その使用量としては、1~20wt%であること なる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー の平均分子量は、5,000以上が好ましく用いられ **宜合体等の共宜合体の形にして、あるいはポリエステ** の高いトナーを得ることが出来る。

ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネン トエローNCG、タートラジンレーキ、ミリブデンオレ 【0023】本発明で用いられる着色剤としては、公知 のものをいずれも使用することが出来る。例えば、カー C. I. ペーシックレッド1、C. I. モーダントレッ F30, C. 1. ダイレクトブルー1, C. 1. ダイレ ペーシックブルー3、C. 1. ペーシックブルー5、 C. 1. モーダントブルー7、C. 1. ダイレクトグリ ンジGTR、 ムンジンオレンジG、 カドミウムレッド4 R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカ ーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレ シトワーキ、枯柏、ロベカトブガー、アルカリブガーフ **ーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダ** ミンレーキ、クタロシアニングルー、ファストスガイブ ーン6、C. I. ページックグリーン4、C. I. ペー ルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレー クトブルー2、C. 1. アシッドブルー15、C. I. し、ミネラルファーストイエロー、ネープルイエロー、 シックグリーン 6 毎の駅村、歯餡、カドミウムイエロ ボンブラック、飲眠、C.1. ダイレクトレッド1、 キ、ファイナルイドローグリーンG 毎の顔料がある。

%c22.

**反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサンあるい** 払う必要があり、好ましくは表面改質、例えば、宜合阻 [0024] 本発明においては重合法を用いてトナーを 得る為、婚色剤の持つ塩合阻容性や水相移行性に注意を **払が挙げられる。カーボンブラックについては、上記祭 事のない物質による疎水化処理を施しておいた方が好ま** しい。 特に、契料系やカーボンブラックは重合阻害性を る。染料系を装面処理する好ましい方法としては、予め これらの染料の存在下に复合性単量体を組合せしめる方 料と同様の処理の他、カーボンブラックの教面官能基と 有しているものが多いので、使用の際には注意を要す

ダム共宜合体、プロック共宜合体、あるいはグラフト共

はポリコチレングリコール等とグラフト化処理を行うの も好ましい。他の極料類は、カーポンプラックほど鱼合 阻害性の強いものは少ないが、重合性単量体への分散を **考えても同様の処理をしたほうがよい。**  【0025】本発明に係るトナーには、街鶴帶柱を安定 化する為に荷亀制御剤を配合してもよい。 その際に使用 する荷電制御剤としては、トナーの色調に影響を与えな い無色又は絞色の荷色配御御とすることが好ましい。

パーオキサイド、2、4ージクロロベンソイルパーオキ よく、好ましい添加盘としては、0.001~15塩盘 としては、2、2′ーアンピスー(2、4ージメチルパ リル毎のアン系またはジアン系組合関始剤、ペンプイル ジインプロググスーギキンガーだそート、クメンヒドロ **ナイド、シウロイガパーオキサイド簿の過酸化物採組合** 開始剤が挙げられる。本発明では、保備剤を添加しても 重合反応時に半減期0.5~30時間であるものを重合 分子出1万~10万の間に極大を有する重合体を得るこ とが出来、トナーに留ましい強度と適当な容融特性を与 えることが出来る。使用される重合開始剤の具体的な例 レロニトリル)、2、2、-ナゾピスイソブチロニトリ ル、1, 1 ′ ーナゾビス(ツクロヘキサン-1 ーカルボ 4ージメチルベレロニトリル、アンピスインプチロニト パーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、 **牡単曲体の0. 5~20缸曲%の添加曲で使用すると、** ニトリル)、2,2 ~-アゾピスー4ーメトキジー2, 【0026】本発明に使用される重合開始剤としては、 ន

剤、離型剤、可塑剤、結絡剤、荷配制御剤、架構剤及び **独性体験のトナーとして必要な成分、及びその他の液加** る。この時、高速撹拌機もしくは超音波分散機の様な高 【0027】本発明のトナーを製造する方法では、一般 剤、例えば、塩合反応で生成する塩合体の粘度を低下さ ジナイザー、ボーグミグ、コロイドミグ、超音板分散機 毎の分散機によった均一に容解または分散せしめた単曲 **扱分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズと** せる為に入れる有機溶剤、分散剤等を適宜加えて、ホモ に上述のトナー組成物、即ち、魚合性単量体に、着色 体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁させ する方が、得られるトナー粒子の粒径がシャープにな

る。又、重合開始剤の欲加時期としては、重合性単量体 通常の撹弁機を用いて粒子状態が維持され、且つ粒子の 直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは容 **水米媒体中に影適する固档に舐合してもよい。又、治粒** 媒に溶解した重合開始剤を加えるも出来る。造粒後は、 中に他の液加剤を液加する時に同時に加えてもよいし、 浮遊・沈降が防止される程度の撹拌を行えばよい。

【0028】本発明の懸濁重合法においては、分散安定 削として公知の界面活性剤や有機及び無機分散剤を使用 することが出来るが、中でも無機分散剤は、有苺な超微 粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得て

ജ

6

2

**特開平6-11898** 

₹

8

:ULBON HR-1 50m×0. split 10m1/13s : 50°C 5min. hold

> カラム 草類

2

10°C/min.

↓ 20℃/min.

200C 100C

0036】本独明の第一の強明のフルカラートナーキ

ロボをを対・トクエン

ットに用いられるトナーを製造する際に、各種の特性付 与を目的として添加される添加剤は、トナーに添加した 10以下の粒径であることが好ましい。この舐如剤の粒 径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の変面観察によ り求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目 的とした筱加剤としては、例えば、以下のようなものが

時の耐久性の点から、トナー粒子の体徴平均粒径の1/

ム、特徴亜鉛等の特徴多価金属塩、炭酸カルツウム、炭 いるので反応値収を致化させても安定性が動れ継へ、形 **各も谷思でトナーに恵影響を与え継いので好ましく使用** 数パリウム等の放散塩、メタ磁酸カルシウム、硫酸カル シウム、硫酸パリウム等の無機塩、水酸化、アルミナ等 することが出来る。こうした無数分数剤の倒としては、 経費セケンウム、貧野トグネツウム、貧野アケミコウ

の焦磁器方をご格げられる。

0.血量部に対して、0.2~20位由部を単独を使用す るが好ましい。又、無機分散剤を使用すると超微粒子を [0029] これらの無機分散剤は、低合性単量体10 は、倒えば、ドゲシルベンゼン強酸ナトリウム、テトラ **おクサケ唐賢ナトリウム、ギアイン骰ナトリウム、シウ** リル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリ この協合には0.001~0.1血量部の界面活性剤を 併用してもよい。この際に使用される界面活性剤として ルツラ強勢ナトコひ々、ヘンかかツラ路勢ナトコウ々、 発生し難いもののトナーの微粒化はやや困難となる為、 ン裂カリウム律が治げられる。

のものをその虫虫使用してもよいが、より細かい粒子を 生し騙くなるので、より好都会である。しかし、组合反 【0030】これら無機分散剤を用いる場合には、市販 液とを配合して、水不溶性の磷酸カルシウムを生成させ **む辞拠に残留している国合性単量体を除去する時には確 哲となることから、水系媒体を交換するかイオン交換樹** 後に、数めるいはアルカリで答解してほぼ完全に取り除 用いることも出来る。例えば、蔡駿カリウムの協合、恵 **畄杭枠下、貸殴ナトリウム水路液と塩化カルシウム水路** 水系媒体中に水溶性塩が存在すると、血合性単曲体の水 への符解が哲則されて乳化血合による超微粒トナーが発 484、水光媒体中に1数無磁分散剤粒子を生成させて ることが出来、より均一で笛かな分散が可能となる。こ 脂で脱塩したほうがよい。 尚、無被分散剤は、鼠合株了 の数、同時に水塔性の塩化ナトリウム塩が耐生するが、 へいとが田米や。

包化がより完全となる。残存する瓜合性単量体を消費す 5。 従って、そのまま瓜合反応を適めて、残留血合性単 量体量を1,000ppm以下となるよう操作してもよ [0031] 又、重合工程においては、重合温度は40 七以上、一般には50~90℃の温度に散定して重合を 行う。この塩度鉱田で重合を行うと、内部に對じられる **くの痛困空やワックスの盤が枯分離によりだ出した、左** る為に、重合反応特期ならば、反応温度を90~150 たまで上げることは可能である。上記の条件下では、 重 トナーが固形化する血合物化率90%以上では血合成の 9年代母90%まではほぼ直接的に転化母は上がるが、 上昇が織り、 紅合簡化母95%以上では非常に避くな

の他、重合添加率を上げて重合性単量体を消費する方法 れる、又は、可塑剤をトナーの耐ブロッキング性を悪化 させない租度の量、重合体系に入れる等して重合体系の いが、従来の慰剤血合法において公知である、各種の重 としては、トナーの溶剤となる有機溶媒を重合体系に入 **各単曲体消費促進手段を使用することも出来る。** 粘度を低下させる方法がある。

を除去する方法としては、トナーパインダー樹脂は溶解 により内部の無合性単曲体及び/又は有機溶媒成分の質 牧面積をふやす方法等がある。しかし、トナー構成成分 難しいので、域圧下で重合性単量体及び/又は有機溶媒 して最終的には少重合性単量体及び/又は有機溶媒成分 る重合性単量体及びその反応残強、或いは溶剤による異 奥を感じなくする為には、より留ましくは100ヵヵm 【0033】米反応の重合性単量体及び/又は有機溶剤 しないが、重合性単量体及び/又は有機溶媒成分を溶解 する高細路性の右機溶媒で死浄する方法や、酸やアルカ リで洗浄する方法、発泡剤や重合体を溶解しない溶媒成 分を重合体系に入れ、得られるトナーを多孔化すること の答出、その答棋の残留性等の問題があり答棋の題状が 成分を揮散させる方法がもっとも好ましい。 以上の様に の盘を少なくとも1000ppm以下、定婚時に発生す 以下とする。

秘加し、これをTHF4m1に容解したものを用い、ガ り測定した。又、残留重合性単量体及び残留有機溶剤量 の定曲は、トナーO. 2gをTHF4m1に狢解したも のを、ガスクロマトグウフィーにて以下の条件で内部模 [0034] 重合転化率は、懸濁液 1gに重合禁止剤を スクロマトグラフィーにて以下の条件で内部模型形によ

\*+UT: N2; 2Kg/cm2 50m1/min. 図成版画:角苺GC−16A(キャピラリー付き) G. C. 粉件

体系に共存させておけば、より効果的に重合性単量体の て、残留盘を1,000ppm以下とすることが生成ト がら、水で協調されたトナー粒子を過焰和の水蒸気に晒 すことによった水中に保存したのと同様の移果を残しし 【0032】倒えば、本発明のフルカラートナーキット 5%以上に適した時点で20~60℃昇退し、敷による 促進がある。この時、高温で分解する重合開始剤を重合 悄費が行われる。更には、遠流を止めてあるいは咸圧し て来反応の重合単量体及び/又は有機溶媒を一部溜去し ナーの磁体防止の点で好ましい。 又、水中に保持する代 わりに、例えば、水蒸気を40~50℃にまで殆却しな 〇、数個量を1,000ppm以下とするも出来る。こ に使用される懸濁血合トナーの製造方法において採用さ れる重合単量体消費促進手段としては、重合転化率が9 粘度の低下及び熱血合の開始による血合性単量体の消費

ルミニウム、酸化チタン等)、カーボンブラック、フッ 化カーボン等。夫々疎水化処理を行ったものが、より好 (1) 流動性付与剤:金属酸化物 (酸化ケイ紫、酸化ア

酸化クロム等)、窒素物(窒化ケイ緊等)、炭化物(炭 (2) 研磨剤:金属酸化物 (チタン酸ストロンチウム、 敷化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、 化ケイ群等)、金属塩(研製カルシウム、揺製パリウ 4、成酸カルシウム等) 毎。 (3) 乾色:フッ群米種脂愁末(フッ化ピーリデン、ポ (4) 荷電制御性粒子:金属酸化物 (酸化鋁、酸化チタ ン、酸化亜鉛、酸化ケイ啉、酸化アルミニウム等)、カ リテトタフルオロエチレン等)、脂肪酸金属塩(ステア リン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等)等。 しボンレルシケ類。

ラートナーキットにおいては、各色の仕閣教差が0.5 1~10重量部が用いられ、より好ましくは0.1~5 も、又、複数併用してもよいが、本発明の4色のフルカ これら紙加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0. **亀曲的が用いられる。これら核加剤は、単独で用いて** e V となる組み合わせであることを必要とする。

100371次に、本発明の第二の発明である静電荷現 ンダー樹脂、着色剤及び離型剤を有し、水性懸濁液中で **#|(△E)が30~45Kcal/molの稿面や**を C、 融解禁曲 (VH) が40~60ca1/gである低 び/又は低合性単量体含有量が1000ppm以下であ 像用カラートナーについて説明する。本発明の第二の発 **懸濁重合法により製造された静電荷像現像用カラートナ 一におこん、ペインダー拖脂収分の消息の泊却行サギク** 明である鬱電荷現像用カラートナーは、少なくともパイ 融点ワックスを5~50wt%含有し、且つ有機溶剤及 り、且の離型剤として、酸点 (mp) が50~110

分散した重合性単量体系において、トナー粒子径の液満 1,000ヵヵ日以下とするによった製剤することが出 ることを特徴とする。上記本発明の第二の発明である静 **配布現像用カラートナーは、水柱影踏液中に、トナーと** して必要とされる成分を重合性単量体中に溶解あるいは を形成した後、組合性単盘体を組合せしめて最終的にト ナー中の有機溶媒成分、特に、重合性単量体の含有量を

あるいは定婚ローテーに塗布されている権型剤等と混和 と、低温定権の目的を違し難くなり、多量に使用した場 合には造粒が困難となる。又、50℃未満ではトナー中 し易くなり、粘度も低くなり過ぎて逆に離型性が低下す **由としては、5wt%以上で定替性への効果があらわれ** t%以上ではトナー中の着色剤の分散不均一、造粒の不 5~50wt%、好ましくは10~40wt%とするの 中に乳化したりせず、且つトナー内部深く存在させる為 **に保存することが困難になり、トナーのペインダー抽胎** が留ましい。又、本発明のトナーを製造する上では、水 には、ワシクスの鑑賞としてはなるへく無価性であるが による軟化点が50~110℃であり、好ましくは60 るので好ましくない。 上記の様な低融点ワックスの名有 使用量の増加に伴って性能の向上が見られるが、50w 【0038】本発明に用いられる権型剤である低融点ワ ックスの幹徴の一つは、 数時帯 (jls K2531) 安定化、数面への溶出等の弊毎が顕著となりだすので、 ~90℃を有するものが望ましい。110℃を超える ಜ

用カラートナーを主として特徴づける低融点ワックスの き出される括性化エネルギーである。具体的には、下配 ある。本発明者らは、下配に詳述するトナーのパインダ 一種脂成分の消費の柘柏代Hネケメーが30~45 k c シクスの酸解熱菌を40~60ca1/gの範囲とする ことにり、橇型剤の効果をより発挥させることが出来る ことを見出し、本発明を完成した。ここで活動の活性化 エネルギーとは、下記のAndradeの粘度式から導 【0039】又、本発明の第二の発明である静電荷現像 al/molである樹脂に対し、醋型剤である低融点ワ 脊徴は、殻熔整曲が40~60cal/Bたむるいとに こと望ましい。

[0040] ಬ

ここでAE:誤客の柘在代エネグが

R·政存柱数

T: 提度

17 : \$\$ \$\$ \$\$

【0041】art、動的粘弾性測定の繋、時間温度換 谷のれる移動は数かめる。四ち、流動の柘柏化エネルギ →△Eは、10gagの1/Tに対するブロット (アレ 算別に従って、マスターカープを作成することによって

[0042]又、動的粘弾性の測定は、岩本製作所1R - 200数を用い、パラフルグワートを使用し、100 ~180℃の温度範囲で周波数分散を測定し、時間-温 度数算別に基づき、レスターカープを作成することによ り、移動保敷を求めた(この緊蓋即温度を160℃とし もの 哲力 ピー・カーグ 30 Kcal/mol 米粒の 静 合には、耐オフセント性が劣化し、46Kca1/mo 1 を越えると低温定着性に劣るものとなる。更に、離型 郊の融解影響が40~60cml/gの範囲とすること ニウスプロット)の句配より算出することが出来る。 浜 により、槍型効果がより発揮される。

೧೭೩೩

【0043】本発明の第二の発明である静電荷現像用力

が好ましく使用される。又、宜合の際に使用される宜合 ラートナーを作製する際に使用される重合性単量体、着 色剤、荷曳制御御御については、本発明の第一の発明の フルカラートナーキットに使用されるものと同様のもの 開始剤、分散安定剤、架橋剤等も本発明の第一の発明の フルカラートナーキットに使用されるものと同様のもの が好ましく用いられ、宜合方法及び重合条件も第一の発 明のフルカラートナーキットを製造する協合と同様であ

[実施例] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更 の第一の発明のフルカラートナーキットに関するもので 史施例1~実施例3及び比較例1~比較例3は、本発明 本発明の第二の発明の静電荷像現像用トナーに関するも に具体的に説明する。尚、部数はすべて直量部である。 **あり、安枢例4~安枢例6及び比較例4~比較例7は、** [0044]

[0045] 英栢例1~英栢例3及び比較例1~比較例 び残留したモノマー由と、得られたフルカラーキット4 ンダー樹脂、低融点ワックス、外添剤の種類、製造法及 校1に、実権例1~3及び比較例1~3で使用したパイ

色の仕事関数差を示す。 [0046] [极]] 評価結果を数2に示す。 [0048]

剤処理)

東施例1~実施例3及び比較例1~比較例3で得られた ン製)改造機を使用し、画出し対数を行った。得られた これらフルカラーキットを用い、CLC500 (キヤノ [0047]辞任1

60

**参照平6-11898** 

	4色の仕 専関数是 (eV)	0.33	0.15	0.12	0.53	0.64	0.58
18	残£/7-届 4色の仕 <b>中関数</b> 腔 (ppm) (eV)	200	120	400	450	130	1020
	製造法	粉碎	题 面合法	<b>聽獨</b> 重合法	400	存	羅爾重合法
	外務剤	シリカ (シランカッイリンク 剤処理)	シリカ (シランカップ/) <sup>(</sup>	ንባክ/Ti02	アルミナ	-	シリカ (シランカ,イリンク/ 重合) 剤処理)
	η,η, 森加盘 (部)	2	25	20	8	4	15
	低融点ワックス の種類	ਜ਼ <b>ਰ</b> .	K77479467	K77479777	PE	PE	x4461464
11	トナー用 結替樹脂	まりエステル	支施例 St-BA 2 St-MA-MMA	St-2EHA	ポリエステル	比較例 St-BA 2 (DVB)	HLADERI ST-2BAA 3 St-MA
	_	英施 <b>列</b>	英施例	東施例 3	比較例	比較倒 2	比較例 3

 $\Xi$ 

特関平6-11898

定避牲 4 O 0 ◁ 4 O 放置安定性 0 0 0 0 O × 4 色眾境安定 ٥٥ × O 0 × × 4 色現像安定件 × × 0 O 0 × **九数包3** 比較例 2 灾施例 2 玻瓶例3 灾酷例 比較例

・\* 符トナーは、、以下に消べる桜簡倒2のトナーの製剤圏 20 に かって 存取した。 [0049] 但し、各色トナー中の着色剤としては以下 の観料を使用した。

・セガンタトナー:ローダミアンレーキ

・シアントナー ・フタロシアコングラー

・イHロートナー・インジツンイHロー ・プラックトナー:カーボンブラック

|0050||又、本発明の英施例及び比較例の影濁宜合\*

·St-MA-MMA樹脂 (Mw=3万) ·n-BA ・イヤフン

・レタロントリングトー

上記処方を60℃に加温し、エパラパラマイルダー(荘 原作所製)を用いて均一に分散溶解した。これに重合関 始刻10g(パーオキサイト系)を添加し、組合柱単歯

[0051] 前配水茶媒体中に上配盘合性単量体系を投 ーにて10,000 r b m で20分間技律し、トナー粒 **テサイズの慰闍液滴を治粒した。その後、パドル撹枠翼** 入し、60℃でN2 #国気下において、TKホモニキサ な光や電路した。

6歳谷しつつ、60℃かの、6時間反応された。10時 点での国合語化母は65%かむった。 その後、水絲気の 景流を止めて、液塩を80℃とし、更に10時間撹拌を 現けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてC ナーを45℃、50mmHgの貸圧下で、12時間脱気 心理を行った。この時点での表留している自合性単曲体 a3(bO4)2 を符解し、認過、水弛及び転離した、組 最早均益=8.2ヵmの懸酒量合トナーを得た。 このト 母は12000mであった。

ය [0052] 母られたトナー100個曲部に対した、B ET法による比較面積が $200 \mathrm{m}^2/\mathrm{g}$  でわる疎水性ツ

で被覆したフェライトキャリア93宜量部を混合し、現 ことにより、4色のフルカラートナーを得た。これらト 俊剤とした。同様にして、着色剤を上配の顔料を変える ナーの仕事閲教芸(最大と最小との差)は、0.33e イオン交換水 7 1 0 g に 0、 1 M – N a 3 P O 4 水溶液 4 リカ(シランカップリング剤処理)0.1盘鱼部を添加 した。この外添トナー7重量部に対して、アクリル樹脂 50gを投入し、60℃に加湿した後、1.0M-Ca C12 67 gを徐々に添加してCa(PO4)2を含む水 308 38 5 0 g 10g 9 ・パラフィンワックス (mp10℃、ΔH47Ca1/g) **米棋体を得た。** ・ジーtープチバヤリテル酸クロム化合物

[0053] 英葯倒4~英葯例6及び比較例4~比較例 40

V むむらた。

トナーの実施回及び代数例に描いき本強即の無二の発明 を使用し、本発明の第二の発明のカラートナーを作製し た。実施例及び比較例のトナーを製造する蘇の懸濁组合 たと同様のパインダー抽脂、毎晩点ワックス及び外添剤 次に、本発明の第二の発明である静電荷像現像用カテー を更に具体的に説明する。本発明の第一の発明で使用し 缶について、以下に説明する。

イオン交換长110gに0、1M-Na3PO4长溶液4 50gを投入し、60℃に加温した後、1.0MーCa [0054] トナー製造例

(12)

特闘中6-11898

10g 3 0 g 3 28 258 12 12 170g z ・パラフィンワックス (mp70℃ ΔH47cal/g)  $C1_2$  678を徐々に添加して $Ca_3(PO_4)_2$ を含む水 \*\* 米系媒体を得た。 ・ジーtープチルサリチル酸クロム化合物 ・St-MA-MMA構脂 (Mw=3万) · C. 1. ピグメントブルー15:3 ·St-BA 樹脂 (Mw=7万) . n - B A ・メチァン

作所製)を用いて均一分数容解した。これに重合開始剤 10 ンダーの抽出は以下の様にして行った。先ず、ソックス 上記処方を60℃に加温し、エバラマイルダー(荘原製 15g(パーオキサイト系)を添加し、国合性単曲体系

フー苗田路を用い、MEK かくインダー成分の苗田を作 った。その後、抽出液のMEKを除去し、抽出パインダ

しか等た。 いの扱い しんゆのたた ベインダー 成分の 粘導 **<b><u> 中</u>割定を行うことにより、図2に示した様なァスターカ** 

1 ためった。 尚、粘弾性測応におけるトナーからのパイ

を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて 国盘平均径=8.2 mmの懸濁国合トナーを得た。この [0055] 前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投 粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル撹拌 戦や撹弁しつり、60℃かの、5時間反応をせた。この 時点での重合転化率は65%であった。その後、水蒸気 の環流を止めて、液温を80℃とし、更に10時間撹拌 トナーを45℃、50mmHgの被圧下で、12時間脱 入し、60℃でN2 雰囲気下において、TKホモミキ サーにて10,000rpmで20分国抗存し、トナー Ca3(PO4)2 を溶解し、認過、水洗及び乾燥して、

【0057】上記の様にして得られたトナー100重鱼

**ーンを作製し、流動の括性化エネルギーを算出した。** 

節に対して、BET法による比較面積が $200m^2/s$ である疎木性シリカ(シランカップリング剤処理)の. 7.血量部を添加した。この外添トナー7.血量部に対し

> 気処理を行った。この時点での残留している国合性単量 【0056】又、得られたトナーより、パインダー成分 を抽出し、粘弾性の刻定を行った。この結果、パイング 存金は15000mでむった。

[0059]

て、以上の核にして得られたパインダー柏脂の流動の括 【0058】 安施例4~安施例6及び比較例4~比較例 7 や使用したパインダー樹脂及び低酸点ワックスについ **柱化コネルギー、ワックスの脱解軟曲、ワックスの酸点** 及びワックス添加量を敷3に夫々示した。 **量部を混合し、現像剤とした。** 

て、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア93重

₹   	らお本介エネクルーは37Kcal/Eo	mo (#3)	7 1 1 7	1
	バインダー流動の ワックス溶解 ワックス歯点 中来のトキルギー 熱中 (AB) (AB)	レックス辞録 智中,(AH)	ワックス西瓜(mp)	レックス終生車
	(KcaL/mol)	(cal/g)	9	(田田)
	37	47	7.0	25
実施例5	40	29	7.6	3.0
实施例6	35	43	09	15
比較例4	27	4.7	7.0	2.5
比較例 5	09	47	7.0	25
比較例 6	37	3.0	7.0	25
比較例7	37	92	7.0	25

**杉田ローケーロシリコン米ローテーとしたもの(オイル** 得られた夫々の現像剤を用いて市販のカラー複写機 (C 「こしらのの、キケノン型)没有基を用いた画出し究像 を行った。現像条件は、23℃/65%の環境下で現像 で現像転写させただけの上配転写上の未定着画像を外部 女に、女哲回4~女哲例6及び比較回4~比較例1かか コントラスト320Vとした。 CLC-600の改治療 **定 様 (危格ローラーはフッ粧米ソフトローラーとし、** [0060] 解価2

た画像であった。又、これらの現像剤を35℃の高温の 例についてはオンセットすることもなく、仮着性に優れ 数4に示す様に実施例4~実施例6のトナーを用いた現 \*m/sec.とした。この結果得られた定着画像は、表 4に示す棋に安絃倒4~安絃倒6のトナーを用いた現像 環境下に 1 か月間放置した後、画出し試験を行ったが、 像剤については初期と変わらぬ良好な画質が得られた。

[0061] [数4]

包を報告なし)) にん伝絡した。 伝格スパードは20m\*10

実施例 4 〇 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ <th></th> <th>低温定碧性</th> <th>耐オフセット性</th>		低温定碧性	耐オフセット性
O O O X O 4	東施例 4	0	0
O O × O 4	英施例 5	0	0
O x O 4	灾施例 6	0	0
x O 4	比較例 4	0	×
0 4	比較例 5	×	0
◁	比較例 6	0	٥
	比較例7	٥	٥

[発明の効果] 以上説明した様に、本発明の第一の発明 のフルカラートナーキットを使用すれば、いかなる環境 においても、色耳克性に優れたフルカラー画像が得られ る。又、本発明の第一の発明のフルカラートナーキット ト路間性の優れたフルカラー回像が得られる。又、本発 明の第一の発明のフルカラートナーキットは、低温定着 か安田すれば、国後後収が続く、苗様は別称、ペイツイ [0062]

の静電荷像現像用カラートナーは、低温で定着し、離型 に、安定した高い現像性を示す。更に、本発明の第二の 発明の静電荷像現像用カラートナーは、低融点ワックス 性に優れ定落時に定落器への離型剤の強布を必要とせず を多量に含有しているにもかかわらず、高温下に放置し ても現像性が劣化することがない。

[図酒の簡単な説明]

【図1】仕事閲教信の測定に使用されるAC-1Sの数 40 間の構成図である。

性、及び耐オフセット性に優れ、且の環境安定性に優れ

たものである。以上説明した様に、本発明の第二の発明

[図2] 仕事閲数値の基本物性を数す図である。。

MEエネルギー (eV) [図2] 第大な存 (S4O) イベート干部大 医复数氏瓣膜 [図1] 仮エネルギー電子計数鏡間

レロントページの簡単

概別配序 (51) Int. C1. <sup>5</sup>

广内数理每号

<u>н</u>

6036 9/08

384

技術數示簡所

**結林 功二** (72) 発明者

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン粧料金牡石

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

(72) 発明者 神林 賦

ノン株式会社内

特別平6-11898

(14)